



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001164117 A**(43) Date of publication of application: **19.06.01**

(51) Int. Cl

C08L 83/07
C08K 3/22
C08L 51/08
G02B 1/11
// C08F283/12
C09D 4/02
C09D151/08

(21) Application number: **11347373**(22) Date of filing: **07.12.99**(71) Applicant: **TOPPAN PRINTING CO LTD**

(72) Inventor: **YOSHIHARA TOSHIAKI**
OHATA KOICHI
INABA YOSHIMI

(54) **HIGH-REFRACTIVE-INDEX COMPOSITION AND
 ANTIREFLECTION LAMINATE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antireflection laminate which exhibits a high antireflection performance and excellent physical strengths, is low in cost, and is excellent in productivity and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: A high-refractive-index composition is used

which comprises crystalline high-refractive-index superfine particles (e.g. titanium oxide), an organosilicon compound represented by the formula: $R'xSi(OR)_{4-x}$ [R is an alkyl; R' is a functional group having a polymerizable unsaturated bond (e.g. a vinyl, acryloyl, or methacryloyl group) at the end; and x is higher than 0 but lower than 4] [e.g. (3-acryloxypropyl)trimethoxysilane], etc.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-164117
(P2001-164117A)

(43) 公開日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 83/07		C 0 8 L 83/07	2 K 0 0 9
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	4 J 0 0 2
C 0 8 L 51/08		C 0 8 L 51/08	4 J 0 2 6
G 0 2 B 1/11		C 0 8 F 283/12	4 J 0 3 8
// C 0 8 F 283/12		C 0 9 D 4/02	
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-347373	(71) 出願人	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22) 出願日	平成11年12月7日 (1999. 12. 7)	(72) 発明者	吉原 俊昭 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	大畑 浩一 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	稲葉 喜己 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 高屈折率組成物および反射防止積層体

(57) 【要約】

【課題】 高い反射防止性能を有しかつ物理的強度にも優れ、安価で、生産性に優れた反射防止積層体およびその製法を提供することを目的とする。

【解決手段】 酸化チタンなどの結晶性高屈折超微粒子と (3-アクリロキシプロピル) トリメトキシシランなどに代表される一般式 (A) $R'_x Si (OR)_{4-x}$ (R: アルキル基、R': 末端にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を有する官能基、xは $0 < x < 4$ の置換数、) で表せる有機ケイ素化合物等を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】平均粒径 5～50 nm の結晶性の酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化インジウムから選ばれる高屈折超微粒子と $R'_x Si(OR)_{4-x}$ (R: アルキル基、R': 末端にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を有する官能基、x は $0 < x < 4$ の置換数)、および

その加水分解物の少なくとも 1 種と分子中にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を少なくとも 3 個以上を有するアクリル系化合物とを主成分とすることを特徴とする高屈折率組成物。

【請求項 2】前記高屈折率組成物において、前記高屈折率微粒子が 40～80 wt % 含有されかつ、前記アクリル系化合物が 3 官能以上のアクリルモノマーおよびその変性体で、平均分子量が 200～1000 であることを特徴とする請求項 1 記載の高屈折率組成物。

【請求項 3】前記高屈折率組成物を形成する $R'_x Si(OR)_{4-x}$ が $CH_2=CHCOO-(CH)_n-Si(OR)_4$ (R: アルキル基、x は $0 < x < 4$ の置換数、n は $n < 5$ の整数) であって、高屈折微粒子にあらかじめ修飾されてなることを特徴とする請求項 1、2 何れか記載の高屈折率組成物。

【請求項 4】前記 $CH_2=CHCOO-(CH)_n-Si(OR)_4$ が修飾粒子に対して比率が、粒子/ $CH_2=CHCOO-(CH)_n-Si(OR)_4$ のモル比で $1/0.03 \sim 1/0.17$ (重量換算で $90/10 \sim 60/40$ wt % 相当) であることを特徴とする請求項 1～3 何れかに記載の高屈折率組成物。

【請求項 5】前記 $CH_2=CHCOO-(CH)_n-Si(OR)_4$ を粒子修飾する際に、p トルエンスルホン酸などのスルホン酸触媒下で反応させてなることを特徴とする請求項 4 に記載の高屈折率組成物。

【請求項 6】基材の少なくとも一方に、ハードコート層/高屈折率層/低屈折率層あるいはハードコート層/中屈折率層/高屈折率層/低屈折率層を順次積層してなる多層構成の反射防止膜が形成された積層体において、該高屈折率層が請求項 1～5 の何れか 1 項記載の高屈折率組成物からなることを特徴とする反射防止積層体。

【請求項 7】請求項 6 記載の反射防止積層体において前記低屈折率層が平均粒径が 5～100 nm のシリカゾルと $R'_x Si(OR)_{4-x}$ (R: アルキル基、R': 末端にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を有する官能基、x は $0 < x < 4$ の置換数)、およびその加水分解物と分子中にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を少なくとも 3 個以上を有するアクリル系化合物とを主成分とする低屈折率組成物からなることを特徴とする反射防止積層体。

【請求項 8】請求項 7 記載の反射防止積層体において前記低屈折率組成物がシリカゾル粒子を 30～80 wt %

含有し、かつ前記アクリル系化合物が 3 官能以上のアクリルモノマーおよびその変性体で、平均分子量が 200～1000 からなることを特徴とする反射防止積層体。

【請求項 9】請求項 7、8 何れか記載の反射防止積層体において、前記低屈折率組成物中にシリカゾル粒子が 30～80 wt % 以上含有され、なかでも平均粒径が 50～100 nm のシリカゾル粒子が 10～60 wt % 含有されてなることを特徴とすると請求項 1、2 何れかに記載の反射防止積層体。

10 【請求項 10】請求項 7～9 何れか記載の反射防止積層体において前記低屈折率組成物を形成する有機ケイ素化合物が $CH_2=CHCOO-(CH)_n-Si(OR)_4$ (R: アルキル基、x は $0 < x < 4$ の置換数、n は $n < 5$ の整数) であって、シリカ粒子にあらかじめ修飾されてなることを特徴とする反射防止積層体。

20 【請求項 11】請求項 10 記載の反射防止積層体において $CH_2=CHCOO-(CH)_n-Si(OR)_4$ が修飾粒子に対して比率が、粒子/ $CH_2=CHCOO-(CH)_n-Si(OR)_4$ のモル比で $1/0.04 \sim 1/0.25$ (重量換算で $90/10 \sim 60/40$ wt % 相当) であることを特徴とする反射防止積層体。

【請求項 12】請求項 10、11 何れか記載の反射防止積層体において前記 $CH_2=CHCOO-(CH)_n-Si(OR)_4$ を粒子修飾する際に、p トルエンスルホン酸などのスルホン酸触媒下で反応させてなることを特徴とする請求項 5 に記載の反射防止積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30 【発明の属する技術分野】本発明は反射防止積層体に関するもので、ガラスやプラスチックなどの透明基材などに選択透過、あるいは吸収膜などの光学多層膜形成可能な高屈折率組成物およびその組成物からなる反射防止性積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ガラスやプラスチックなどの基材に、酸化チタンや酸化ケイ素などの無機酸化物を蒸着法あるいはスパッタ法などのドライコーティングによって薄膜を形成して反射防止膜などの光干渉による光学多層膜を形成する方法が知られている。しかし、このようなドライコーティングプロセスでは装置が高価で、成膜速度が遅く、生産性が高くないなどの課題を有している。

【0003】これに対して金属アルコキシドなどを出発組成とし、基材に塗工して光学多層膜を形成する方法が知られており、高屈折率材料としては Ti や Zr などのアルコキシドを用い、低屈折率材料としては Si などのアルコキシドや F 系のアクリル化合物などを用いる方法が提案されている。

50 【0004】しかしこれらの塗膜では、乾燥重合に高温、長時間を必要とするため生産性に問題がある。またある程度の反射防止膜を得ることはできるが、硬度や耐

擦傷性、基材との密着性などの物理的強度が不十分であり、光学多層膜は最外層に使用されるため、強度が不十分では実用に耐えることができないといった欠点を有している。

【0005】これらを改善するために、金属アルコキシドとアクリル化合物との複合材料などが提案されている（特開平8-297201など）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの複合膜組成物は、硬度や耐擦傷性などの物理的強度を向上させようとするとき、アクリル系モノマー成分比率を高くする必要があり、高屈折率層では、光学特性を決定するTi系などのアルコキシドを出発組成とする高屈折率酸化物や高屈折率微粒子などの体積比が抑制され高屈折率化をはかることができないという欠点を有し、低屈折率層では、シリカのアルコキシドやシリカゾル粒子などの体積比が抑制され、低屈折率化ができないという欠点を有し、この材料を用いた反射防止膜では十分な強度（硬度や耐擦傷性、密着性などの物理的強度）を維持しかつ反射防止性能に優れる積層体は見出されていない。

【0007】そこで、本発明は、高い反射防止性能を有しかつ物理的強度にも優れ、安価で、生産性に優れた反射防止積層体およびその製法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上述の課題を達成すべく検討した結果、酸化チタンなどの結晶性高屈折超微粒子と（3-アクリロキシプロピル）トリメトキシシランなどに代表される一般式(A) $R'_x Si(OR)_{4-x}$ （R：アルキル基、R'：末端にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を有する官能基、xは0<x<4の置換数、）で表せる有機ケイ素化合物と、さらにジペンタエリストリールヘキサアクリレート（DPHA）などに代表される多官能アクリル化合物を主成分とする組成物にてUV硬化型有機無機ハイブリッド膜を形成することで課題を解決できることを見出した。

【0009】さらに、プラスチックやガラスなどの基材の少なくとも一方に、ハードコート層／高屈折率層／低屈折率層あるいはハードコート層／中屈折率層／高屈折率層／低屈折率層を順次積層してなる多層構成の反射防止膜が形成された積層体において、本発明の高屈折率組成物を高屈折率層とすること、その上、低屈折率層も同様のUV硬化型の有機無機ハイブリッド膜にて形成することで、反射防止積層体としても光学性能と強度の両立を可能とする積層体が得られることを見出した。

【0010】本発明のハイブリッド系組成物は、粒子とシランカップリング剤とアクリル系バインダーを用いており、ハードコート組成物としては公知の技術の組合せではあるが、粒径の制御、特定組成の材料を用いて有機

無機ハイブリッド膜を形成したり、特定比率にて表面修飾することで、光学薄膜として、最適な材料設計条件を見出すに至り、強度と光学性能の両立可能な本発明の組成物ならびにその組成物からなる反射防止積層体を提供するものである。

【0011】酸化チタンなどの高屈折微粒子、シリカゾル微粒子などの無機微粒子とアクリロイル基含有ケイ素化合物、さらに分子中にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を少なくとも3個以上を有するアクリル系化合物とを主成分とすることで、塗膜形成後にUVあるいはEB照射によるアクリロイル基などの重合可能な不飽和結合基の光（EB）重合による架橋硬化するものであり、特定の材料を特定組成比率で用い、該粒子を表面修飾して用いたりさらにアクリル化合物を3官能以上とすることで被膜の架橋密度が高くでき十分な強度を得ることができる。

【0012】請求項1に即して本発明を繰り返すなら、請求項1記載の発明においては、平均粒径5～50nmの結晶性の酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化インジウムから選ばれる高屈折超微粒子と $R'_x Si(OR)_{4-x}$ （R：アルキル基、R'：末端にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を有する官能基、xは0<x<4の置換数）、およびその加水分解物の少なくとも1種と分子中にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を少なくとも3個以上を有するアクリル系化合物とを主成分とすることを特徴とする高屈折率組成物を提供するものである。

【0013】請求項2記載の発明においては、前記高屈折率組成物において、前記高屈折率微粒子が40～80wt%含有されかつ、前記アクリル系化合物が3官能以上のアクリルモノマーおよびその変性体で、平均分子量が200～1000であることを特徴とする請求項1記載の高屈折率組成物を提供するものである。

【0014】請求項3記載の発明においては、前記高屈折率組成物を形成する $R'_x Si(OR)_{4-x}$ が $CH_2=CHCOO-(CH)_n-Si(OR)_4$ （R：アルキル基、xは0<x<4の置換数、nはn<5の整数）であって、高屈折微粒子にあらかじめ修飾されてなることを特徴とする請求項1、2何れか記載の高屈折率組成物を提供するものである。

【0015】請求項4記載の発明においては、前記 $CH_2=CHCOO-(CH)_n-Si(OR)_4$ が修飾粒子に対して比率が、粒子/ $CH_2=CHCOO-(CH)_n-Si(OR)_4$ のモル比で1/0.03～1/0.17（重量換算で90/10～60/40wt%相当）であることを特徴とする請求項1～3何れかに記載の高屈折率組成物を提供するものである。

【0016】請求項5記載の発明においては、前記CH

10

20

30

40

50

$2 = \text{CHCOO} - (\text{CH})_n - \text{Si}(\text{OR})_4$ を粒子修飾する際に、pトルエンスルホン酸などのスルホン酸触媒下で反応させてなることを特徴とする請求項4に記載の高屈折率組成物を提供するものである。

【0017】請求項6記載の発明においては、基材の少なくとも一方に、ハードコート層／高屈折率層／低屈折率層あるいはハードコート層／中屈折率層／高屈折率層／低屈折率層を順次積層してなる多層構成の反射防止膜が形成された積層体において、該高屈折率層が請求項1～5の何れか1項記載の高屈折率組成物からなることを特徴とする反射防止積層体を提供するものである。

【0018】請求項7記載の発明においては、請求項6記載の反射防止積層体において前記低屈折率層が平均粒径が5～100nmのシリカゾルと $\text{R}'_x \text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ (R:アルキル基、R':末端にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を有する官能基、xは0<x<4の置換数)、およびその加水分解物と分子中にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を少なくとも3個以上を有するアクリル系化合物とを主成分とする低屈折率組成物からなることを特徴とする反射防止積層体を提供するものである。

【0019】請求項8記載の発明においては、請求項7記載の反射防止積層体において前記低屈折率組成物がシリカゾル粒子を30～80wt%含有し、かつ前記アクリル系化合物が3官能以上のアクリルモノマーおよびその変性体で、平均分子量が200～1000からなることを特徴とする反射防止積層体を提供するものである。

【0020】請求項9記載の発明においては、請求項7、8何れか記載の反射防止積層体において、前記低屈折率組成物中にシリカゾル粒子が30～80wt%以上含有され、なかでも平均粒径が50～100nmのシリカゾル粒子が10～60wt%含有されてなることを特徴とすると請求項1、2何れかに記載の反射防止積層体を提供するものである。

【0021】請求項10記載の発明においては、請求項7～9何れか記載の反射防止積層体において前記低屈折率組成物を形成する有機ケイ素化合物が $\text{CH}_2 = \text{CHCOO} - (\text{CH})_n - \text{Si}(\text{OR})_4$ (R:アルキル基、xは0<x<4の置換数、nはn<5の整数)であって、シリカ粒子にあらかじめ修飾されてなることを特徴とする反射防止積層体を提供するものである。

【0022】請求項11記載の発明においては、請求項10記載の反射防止積層体において $\text{CH}_2 = \text{CHCOO} - (\text{CH})_n - \text{Si}(\text{OR})_4$ が修飾粒子に対して比率が、粒子/ $\text{CH}_2 = \text{CHCOO} - (\text{CH})_n - \text{Si}(\text{OR})_4$ のモル比で1/0.04～1/0.25(重量換算で90/10～60/40wt%相当)であることを特徴とする反射防止積層体を提供するものである。

【0023】請求項12記載の発明においては、請求項

10、11何れか記載の反射防止積層体において前記 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO} - (\text{CH})_n - \text{Si}(\text{OR})_4$ を粒子修飾する際に、pトルエンスルホン酸などのスルホン酸触媒下で反応させてなることを特徴とする請求項5に記載の反射防止積層体を提供するものである。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の一実施例を詳細に説明する。

【0025】本発明の組成物は、酸化チタンなどの高屈折微粒子と末端にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を有する有機ケイ素化合物と分子中にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を少なくとも3個以上を有するアクリル系化合物とを主成分とする組成物からなるものであり、これを基材に塗工し、加熱乾燥し、被膜を形成した後、UVなどの照射を施すことで高屈折率被膜を形成可能とするものである。

【0026】高屈折率組成物中に含まれる各成分について以下に詳述する。

【0027】本発明において用いられる高屈折率微粒子は、湿式合成法、気相合成法などで合成される超微粒子であり、高屈折率成分であれば特に限定されないが、結晶性の酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化インジウムから選ばれる高屈折超微粒子が屈折率が高く、化学的に安定で製造も容易であり好適である。これら微粒子の平均粒径は5nm以下では微粒子の結晶性が低下して屈折率を高くできずまた粒子の生産性も悪い、50nm以上では光散乱により膜の透明性が損なわれるので不適である。

【0028】これらの高屈折率成分の含有量は、目的とする屈折率にあわせて適宜調整することができるが、反射防止積層体の高屈折率組成物として用いる場合は40～80%が好適で、40%以下では高屈折率化がはかれず、80%以上では十分な強度を発現できないので不適である。

【0029】本発明において用いられる、末端にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を有する有機ケイ素化合物とは一般式

(A) $\text{R}'_x \text{Si}(\text{OR})_{4-x}$ (R:アルキル基、R':末端にビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合可能な不飽和結合を有する官能基、xは0<x<4の置換数、)で表せる有機ケイ素化合物(以下化合物Aと称す)であって、ビニルトリメトキシチタン、メタクリロキシトリイソプロポキシチタネート、メタクリロキシプロピルトリイソプロポキシジルコネートなどが例示される。

【0030】なかでも(3-アクリロキシプロピル)トリメトキシシランなどに代表される $\text{CH}_2 = \text{CHCOO} - (\text{CH})_n - \text{Si}(\text{OR})_4$ (R:アルキル基、xは0<x<4の置換数、nはn<5の整数)で表せる阿克

リロイル基含ケイ素化合物（以下化合物Bと称す）が好適である。

【0031】これらの有機金属ケイ素化合物は組成物中にp-トルエンスルホン酸などの有機酸触媒を含有させることで、塗工後に大気中の水分でもって加水分解反応させて被膜形成しても良いし、またあらかじめ水（塩酸などの触媒を含む）を添加し加水分解反応させたものを用いることもできる。

【0032】その際に、有機ケイ素化合物の加水分解物が、該有機ケイ素化合物の全アルコキシル基を加水分解させるのに必要な水の量よりも1/8～7/8の量の水で部分加水分解されたものであるとすることで安定な組成物を得ることができ、余分な水を残すことなく特別な分離精製せずに用いることができる。

【0033】上記の調整は、アクリル化合物と余分な水との副反応を抑制したり、ケイ素化合物の加水分解率をコントロールして、ケイ素化合物ポリマーの成長を抑制したり、相溶性を高めることで、相分離を抑制し均質で分子架橋密度が高く、分子レベルのハイブリッド膜を形成至らしめるものである。

【0034】特にこれらのアクリロイル基含有ケイ素化合物の添加の際に、無機微粒子と化合物Aを別の系にて混合反応させ、あらかじめ粒子表面に修飾させると、バインダー成分となるアクリル化合物の量を抑制しても十分な強度を得られるなどの効果が大きくなり本発明の組成物には好適である。

【0035】表面修飾の方法は、塩酸、有機酸の存在下で両者を混合し、有機金属のアルコキシド基と粒子表面のOH基とを反応させることで容易に処理されるものであり、特別に分離精製することなく、そのまま他の成分を添加してコーティング組成物を調整することができる。

【0036】なかでもアクリロイル基含有ケイ素化合物を粒子修飾する際に、アルコールやケトン系などの有機溶媒中でp-トルエンスルホン酸などのスルホン酸触媒下で反応させるのが修飾効率が良好で溶媒中への水の混入を防止することができ好適である。

【0037】さらに無機微粒子粒子とアクリロイル基含有ケイ素化合物との比率をシリカゾル粒子/アクリロイル基含有ケイ素化合物のモル比が1/0.03～1/0.17（重量換算で90/10～60/40wt%相当）とすることでハイブリッド膜の強度を向上させることができ好適である。

【0038】また本発明に用いられる、アクリル化合物とは、その分子中にビニル基、アクリロイル基やメタクルロイル基など重合可能な不飽和結合を少なくとも3個以上有するものであって、例えばDPHAなどのモノマー類と、これらのモノマーの変性体、および誘導体、などが使用できる。

【0039】なかでもDPHA、PETA、PETAと

HDIなどのジイソシアネートとの反応生成であるプレポリマーなど多官能アクリルモノマー類およびその変性体などで平均分子量200～1000のものであれば、有機ケイ素化合物の加水分解物と相溶性が良く、被膜形成時に相分離することなく、架橋密度の高い、均質で透明なハイブリッド被膜が形成できる。

【0040】これらのハイブリッド系組成物の組み合わせは、粒子を修飾してバインダーと混合するという概念としては一般に公知ではあるが、本発明のハイブリッド系組成物の組み合わせは、単なる組み合わせではなく、マトリックスであるコート組成物の無機のネットワークと無機フィラーとの相溶性、親和性が高く、単に有機樹脂中に分散するより、より良い分散状態、フィラーとマトリックスとの密着性が高い被膜が得られ、通常の添加効果よりも高い効果が得られるものである。また、特にこれらのアクリロイル基含有ケイ素化合物の添加の際に、無機微粒子と化合物Aを別の系にて混合反応させ、あらかじめ粒子表面に修飾させると、バインダー成分となるアクリル化合物の量を抑制しても十分な強度を得られるなどの効果が大きくなり本発明の組成物には好適である。

【0041】次に低屈折率組成物中に含まれる各成分について以下に詳述する。本発明において用いられる、シリカゾルとは平均粒径が5～100nmの粒子径のシリカ粒子が溶媒中に分散されたもので、ケイ酸ナトリウムなどのケイ酸アルカリからイオン交換等でアルカリを除去したり、酸で中和したりする方法で得られるシリカゾルであって、水性でも、有機溶剤置換された有機溶媒系シリカゾルでも特に限定されないが、アクリルモノマーとの相溶性、プラスチック基材への塗工適性などから有機溶媒系のものが望ましい。

【0042】この場合、5nm以下は製造が困難であり、100nm以上では光の散乱のため透明性が損なわれる。

【0043】低屈折組成物とするためには粒子とバインダーとの比率が重要であり、本発明の低屈折率組成物被膜中の全シリカ粒子成分が30～80wt%さらに好適には40～70wt%含有されていることが望ましく、30wt%以下では所望の屈折率が得られにくく、80%以上では十分な強度を発現できなくなる。なかでも粒径が50～100nmである大粒子径成分が全シリカ粒子中に10～60wt%含有されることで、組成物被膜中に適当な微細凹凸あるいはナノポーラス構造とすることができるものであって、見掛けの屈折率を低下させることができ好適である。

【0044】この大粒子径成分が10%以下でもある程度の低屈折率化がはかれ、用途によっては十分な場合もあるがその効果は小さい。一方60%以上ではナノポーラス化（ナノ凹凸化）度合が大きすぎるために、見掛け屈折率は低下するものの、強度的に弱くなり、また表面

の凹凸のため指紋などの汚れが付着した際に拭き取りにくいといった欠点があり、好ましくない。

【0045】低屈折率組成物の他の成分であるアクリロイル基など含有の有機ケイ素化合物、3官能以上のアクリル系化合物は前述の高屈折率組成物に用いた材料を用いることができる。また、組成比や粒子修飾なども同様の手法、比率で用いることが好適である。

【0046】UV照射による硬化を行う際には、ラジカル重合開始剤を添加すると好適であり、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾインエーテル系開始剤、アセトフェノン、2、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、などのアセトフェノン系開始剤、ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系開始剤など特に限定されるものではない。

【0047】上述した各成分をいくつか組み合わせてコーティング組成物に加えることができ、さらに、物性を損なわない範囲で、分散剤、安定化剤、粘度調整剤、着色剤など公知の添加剤を加えることができる。

【0048】コーティング組成物の塗布方法には、通常用いられる、ディッピング法、ロールコーティング法、スクリーン印刷法、スプレー法など従来公知の手段が用いられる。被膜の厚さは目的の光学設計にあわせて、液の濃度や塗工量によって適宜選択調整することができる。

【0049】本発明の高屈折率組成物は、ガラスやプラスチックフィルムなど特に限定されるものではなく、さらに必要に応じて各種ハードコート剤、低屈折率材料、セラミック蒸着膜と積層することが可能で、また本発明の組成比を変えて積層することも可能である。

【0050】本発明の反射防止積層体は、プラスチックやガラスなどの基材の少なくとも一方に、ハードコート層/高屈折率層/低屈折率層あるいはハードコート層/中屈折率層/高屈折率層/低屈折率層を順次積層してなる多層構成の反射防止膜が形成された積層体において、本発明の反射防止積層体は、該高屈折率層が、本発明の高屈折率組成物からなることを特徴とするものであり、さらに低屈折率層が上述した低屈折率組成物からなることを特徴とするものである。

【0051】中屈折率層は公知の材料の組合せすなわち、高屈折率粒子とアクリル系バインダーで構成しても良いし、本発明の高屈折率組成物の高屈折率微粒子とバインダー成分との比率を変えて調整することもできる。

【0052】これらの層は各層の設計条件にあわせて適宜、材料組成を組合せることができるものであり、特に限定されるものではない。

【0053】本発明の積層体にさらに、フッ素含有のシラン系材料など公知の防汚層を設けることで、汚れの付着を防止したり、簡単に取れやすくしたりすることもできる。

【0054】また、本発明は上記材料を組み合わせた組成物をウェットコーティングにより形成されるものであ

るが、ウェットコーティングの利点を活かして下層の硬化状態（乾燥状態）を乾燥条件、あるいはUV照射条件を調整して半硬化状態とした上に積層することで、下層に未反応のアクリロイル基などの重合可能な結合基を残存させた状態で積層し積層後に追照射などで硬化反応させることができる。上記のように製法で積層すると層間での密着性を高め、各層の一体化を図ることができ、それ故に十分な機械的強度を発現させることもできる。

【0055】本発明の材料組成は熱硬化により架橋する成分とUV硬化により架橋する成分より構成されるためこの半硬化状態を容易に形成できるものである。

【0056】本発明の一実施例を具体的な実施例をあげて説明するが、本発明は下記の実施例に特に限定されるものではない。。

【0057】

【実施例】＜実施例一（高屈折率組成物の実施例）＞
表面にUV硬化樹脂HC層（5μm）を設けた80μm厚のTACフィルムを基材として、下記組成の材料を各成分の固形分が表1に示す割合になるように組み合わせて調液して高屈折率組成物を作成、UV硬化の開始剤としてアセトフェノン系開始剤を重合成分に対して2%添加した。

【0058】バーコーターにより塗布し、乾燥機で100℃-1min乾燥し、高圧水銀灯により1,000mJ/cm²の紫外線を照射して硬化させ、光学膜厚（ $nd = \text{屈折率} n \times \text{膜厚} d \text{ (nm)}$ ）が $nd = 550/4 \text{ nm}$ になるよう適宜濃度調整をして高屈折率被膜を形成し、各種試験用の試験体を得た。

【0059】本発明の実施例として実施例1～3に示す配合で、比較例として多官能アクリル化合物を含まない系（比較例1）と高屈折微粒子と2官能アクリル化合物との2成分系（比較例2）の試験体を合わせて作成し、下記評価方法にて評価した。表1に結果を示す。

【0060】＜高屈折率組成物の各成分＞表1に結果を示す。

【0061】＜コーティング組成物の各成分＞

(a) 平均粒径25nmの酸化チタン微粒子にモル比で1/0.06（重量比で約80/20）（3-アクリロキシプロピル）トリメトキシシランを混合し触媒としてpトルエンスルホン酸をアクリルシランに対して重量比で1%添加し室温で3時間攪拌し反応させ修飾させた複合ゾル。

(b) 平均粒径25nmの酸化チタン微粒子にモル比で1/0.10（重量比で約70/30）（3-アクリロキシプロピル）トリメトキシシランを混合し触媒としてpトルエンスルホン酸をアクリルシランに対して重量比で1%添加し室温で3時間攪拌し反応させ修飾させた複合ゾル。

(c) 平均粒径25nmの酸化チタン微粒子MEK分散ゾル

(d) DPHAのMEK希釈溶液。

(e) OH価130、平均分子量10000、Tg88℃の市販アクリルポリオール樹脂の溶液（酢酸ブチル、酢酸エチル混合溶剤）

(f) 平均分子量3000の2官能のウレタンアクリレート（市販品）

【0062】＜評価試験＞

(1) 光学特性

分光光度計により入射角5で550nmにおける反射率を測定し、反射率値か被膜の屈折率を見積もった。

(2) 密着性

塗料一般試験法JIS-K5400のクロスカット密着試験方法に準じて塗膜の残存数にて評価した。

(3) 鉛筆硬度

塗料一般試験法JIS-K5400の鉛筆引っかかり値試験方法に準じて塗膜の擦り傷にて評価した。

(4) 耐擦傷試験

スチールワール#0000により、250g/cm²の荷重で往復5回擦傷試験を実施、目視による傷の外観を検査した。評価は、傷なし○、かるく傷あり○、かなり傷つく△、著しく傷つく×の4段階とした。

【0063】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
各成分					
a	80	70	—	—	—
b	—	—	80	—	—
c	—	—	—	64	64
d	20	30	20	—	—
e	—	—	—	86	—
f	—	—	—	—	86
TiO ₂ 含有量	64	56	56	64	64
屈折率	1.89	1.81	1.84	1.84	1.84
密着性	100	100	100	90	100
鉛筆硬度	3H	3H	3H	H	2H
耐擦傷性	○	◎	◎	×	△

【0064】表1に示すように、酸化チタン成分を55%以上すると、いずれも高い屈折率（おおよそ1.8以上）で、目的の高屈折率層を得ることができたが、本実施例の組成物を用いた被膜は密着性、硬度、耐擦傷性にも優れるが、比較例の2点は強度面で特性が劣っていることがわかる。

【0065】＜実施例二 反射防止積層体の実施例＞高屈折率層は＜実施例一＞の実施例3の組成物を用い、低屈折率層は下記組成の材料を表2に示す割合になるように組み合わせた組成物を作成し、各々UV硬化の開始剤

としてアセトフェノン系開始剤を重合成分に対して2%添加した。

【0066】基材として、表面にUV硬化樹脂HC層（5μm）を設けた80μm厚のTACフィルムを用い、各材料を高/低の順に、バーコーターにより塗布し、乾燥機で100℃-1min乾燥し、全層積層後に高圧水銀灯により1,000mJ/cm²の紫外線を照射して硬化させ反射防止積層体を得た。

【0067】積層に際し、高、低の各層は各層の光学膜厚（nd=屈折率n*膜厚d（nm））がnd=550/4nmになるよう適宜濃度調整をして、HC/高/低の2層構成反射防止積層体を得た。

【0068】本発明の比較例として高屈折率層に＜実施例一＞の比較例2の組成物を用い、低屈折率組成物としてシリカゾル粒子/DPHA系のかわりにシリカ粒子/市販のアクリルウレタン樹脂（2官能、分子量3000）を用いた系にて低屈折率層を形成し同様に積層体を作成した。

【0069】実施例および比較例の試験体について前記の＜実施例一＞と同様の評価方法にて評価し、試験体の各層の成分配合比と共にその結果を表2に示す。

【0070】＜低屈折率組成物の各成分＞

(α) 平均粒径10~30nmのシリカゾル/MEK溶媒分散にモル比で1/0.08（重量比で約80/20）（3-アクリロキシプロピル）トリメトキシシランを混合し、触媒としてpトルエンスルホン酸をアクリルシランに対して重量比で1%添加し室温で3時間攪拌し反応させ修飾させた複合ゾル。

(β) A1のアクリルシラン修飾複合ゾルと同様に、平均粒径10~30nmのシリカゾルと平均粒径50~70nmのシリカゾルの重量比80/20wt%の混合物にて複合ゾルを作成。

(γ) A1のアクリルシラン修飾複合ゾルと同様に、平均粒径10~30nmのシリカゾルと平均粒径50~70nmのシリカゾルの重量比40/60wt%の混合物にて複合ゾルを作成。

(δ) 平均粒径10~30nmのシリカゾル/MEK溶媒分散

(ε) DPHAのMEK希釈溶液。

(ζ) 平均分子量3000の2官能のウレタンアクリレート（市販品）

【0071】

【表2】

		実施例4	実施例5	実施例6	比較例3
高屈折率層		<実施例1の実施例3組成物>			比較例2の組成物
低屈折材料層	α	70	—	—	—
	β	—	70	—	—
	γ	—	—	70	—
	δ	—	—	—	58
	ϵ	80	80	80	—
	ζ	—	—	—	44
全SiO ₂ 粒子含有量		56	56	56	56
大粒子含有量		0	11.2	38.8	0
屈折率		1.46	1.48	1.88	1.47
層平均反射率		0.7	0.6	0.4	0.7
密着性		100	100	100	100
鉛筆硬度		8H	8H	8H	H
耐擦傷性		◎	◎	○	×

【0072】表2に示すように、反射防止特性は実施例、比較例とも反射率が0.7%以下で良好であるが、本発明の積層体は耐擦傷性などの機械的強度に優れることがわかる。

【0073】

【発明の効果】以上述べたように本発明の高屈折率組成物ならびにこの組成物からなる反射防止積層体は、無機微粒子とアクリル基含有ケイ素化合物ならびに多官能アクリルモノマーを有し、無機と有機化合物の分子レベルのハイブリッド構造を呈した被膜を形成できるものであり、光学特性と物理的強度特性とを兼備した被膜を形成*

*することができるものである。

【0074】すなわち、ディスプレイの反射防止膜などの基材の最外層に形成され、過酷な環境や取り扱いにも十分に耐えられる被膜を形成することができ、蒸着などと比べ装置コストも比較的安価で、成膜（塗工）速度も10倍以上で生産性も高く、製造も容易である。

【0075】また本発明の組成物の被膜は、光照射などで硬化するため、低温での塗工が可能なので、フィルムなどの巻き取り塗工で作成することが可能で安価に、大量生産できるといった効果を奏する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C09D 4/02
151/08

識別記号

F I

C09D 151/08
G02B 1/10

テーマコード（参考）

A

Fターム（参考） 2K009 AA05 AA06 AA15 BB28 CC09
CC24 CC42 DD02 DD05
4J002 BG071 DE096 DE106 DE136
EX007 FD206 FD207 GF00
GP00
4J026 AB44 BA28 BB01 DA05 DA11
DB06 DB11 DB36 FA05 GA06
4J038 CL001 FA112 FA241 HA216
JC32 KA20 MA14 NA19 PC03
PC08